

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-239043

(43)Date of publication of application : 17.09.1993

(51)Int.Cl.

C07D301/32  
B01D 3/36  
C07C 51/46  
C07C 53/08  
// C07D301/14  
C07D303/04

(21)Application number : 03-256423

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 03.10.1991

(72)Inventor : YOKOTA SHIGERU  
TAGAWA KUNIO

## (54) SEPARATION OF ACETIC ACID FROM CYCLOHEXENE OXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently separate acetic acid in the crude reaction liquor from cyclohexene oxide produced by direct oxidation using an organic peracid and through a simple process on an industrial scale.

CONSTITUTION: Cyclohexene is epoxidized with peracetic acid to produce cyclohexene oxide. Then, the resulting acetic acid and the cyclohexene are separated from each other from the crude reaction liquor by distillation in the presence of a compound azeotropic with the acetic acid. Owing to the use of this compound, cyclohexene oxide can efficiently be separated and purified, which has been very hard to separate from acetic acid by distillation because of its small difference in boiling point from acetic acid and its high reactivity therewith.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

*ethyl acetate*

DERWENT-ACC-NO: 1993-331412

DERWENT-WEEK: 199342

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Sepn. of acetic acid from cyclohexene oxide - comprises epoxidising cyclohexene oxide with per:acetic acid, sepg. acetic acid by distn. of raw reaction liquor in presence of cpd. giving azeotropic mixt. with acetic acid

PATENT-ASSIGNEE: DAICEL CHEM IND LTD[DAIL]

PRIORITY-DATA: 1991JP-0256423 (October 3, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>JP 05239043 A</u>	September 17, 1993	N/A	007	C07D 301/32

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 05239043A	N/A	1991JP-0256423	October 3, 1991

INT-CL (IPC): B01D003/36, C07C051/46, C07C053/08, C07D301/14, C07D301/32, C07D303/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05239043A

BASIC-ABSTRACT:

Sepn. of acetic acid from cyclohexene oxide in which cyclohexene is epoxidised with peracetic acid to prepare cyclohexene oxide and then acetic acid is sepd. from cyclohexene oxide by distilling the raw reaction liquor in the presence of a cpd. azeotropically boiling with acetic acid.

USE/ADVANTAGE - The method can separate cyclohexene oxide efficiently.

In an example, 1010g cyclohexene was fed in a 10 litres round bottomed flask and heated to 30 deg.C. Then, 3830g of an ethyl acetate soln. contg. 29.2% peracetic acid and 6% acetic acid was fed to it over 2 hrs. and the mixture was held at 30 deg.C for 1 hr. The raw reaction liquor was then analysed by GLC. Conversion of cyclohexene was 97.2%. Yield of cyclohexene oxide was 94.2% based on cyclohexene. The selectivity of cyclohexene oxide was 96.9% based on cyclohexene. The reaction liquor (19.4 g/hr) contained 57.6% cyclohexene oxide and no acetic acid when toluol was added to the distillation column. The bottom contained 45.9% cyclohexene oxide when toluol was not added

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: SEPARATE ACETIC ACID CYCLOHEXENE OXIDE COMPRISE EPOXIDATION.  
CYCLOHEXENE OXIDE PER ACETIC ACID SEPARATE ACETIC ACID DISTIL RAW  
REACT LIQUOR PRESENCE COMPOUND AZEOTROPE MIXTURE ACETIC ACID

DERWENT-CLASS: E15

CPI-CODES: E06-A02D; E11-Q01;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

D000 D130 M280 M320 M412 M511 M520 M530 M540 M720

M903 M904 M910 N164 N201 N262 N282 N306 N342 N362

N512

Ring Index

AN 1994:54240 HCAPLUS  
 DN 120:54240  
 ED Entered STN: 05 Feb 1994  
 TI Separation of acetic acid and cyclohexene oxide  
 IN Yokota, Shigeru; Tagawa, Kunio  
 PA Daicel Chem, Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C07D301-32  
 ICS B01D003-36; C07C051-46; C07C053-08  
 ICA C07D301-14; C07D303-04  
 CC 24-5 (Alicyclic Compounds)  
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 05239043	A	19930917	JP 1991-256423	19911003 <--
PRAI	JP 1991-256423		19911003		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 05239043	ICM	C07D301-32
	ICS	B01D003-36; C07C051-46; C07C053-08
	ICA	C07D301-14; C07D303-04
	IPCI	C07D0301-32 [ICM,5]; B01D0003-36 [ICS,5]; B01D0003-34 [ICS,5,C*]; C07C0051-46 [ICS,5]; C07C0051-42 [ICS,5,C*]; C07C0053-08 [ICS,5]; C07C0053-00 [ICS,5,C*]; C07D0301-14 [ICA,5]; C07D0301-00 [ICA,5,C*]; C07D0303-04 [ICA,5]; C07D0303-00 [ICA,5,C*]
	IPCR	B01D0003-34 [I,C*]; B01D0003-36 [I,A]; C07C0051-42 [I,C*]; C07C0051-46 [I,A]; C07C0053-00 [I,C*]; C07C0053-08 [I,A]; C07D0301-00 [I,C*]; C07D0301-14 [I,A]; C07D0301-32 [I,A]; C07D0303-00 [I,C*]; C07D0303-04 [I,A]

AB Cyclohexene oxide (I), prepared by epoxidn. of cyclohexene (II) by AcOOH, is separated from the reaction solns. by distillation in the presence of azeotropic

comps. with AcOH. II was treated dropwise with Et acetate at 30° over 2 h, then stirred at 30° for 1 h to give a reaction solution containing I in 96.6% selectivity at 97.2% conversion, which was continuously distilled in a distillation column in the presence of PhMe to give AcOH from

the tops, and 93.0% AcOH-free I from the bottoms.

ST sepn cyclohexene oxide acetate; epoxidn cyclohexene sepn acetate

IT 79-21-0, Peracetic acid

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)  
 (epoxidn. by, of cyclohexene)

IT 110-83-8, Cyclohexene, reactions

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)  
 (epoxidn. of, by peracetate, distillation after, for separation of acetate)

IT 64-19-7P, Acetic acid, preparation

RL: PREP (Preparation)  
 (formation and separation of, by distillation)

IT 108-88-3, Toluene, uses

RL: USES (Uses)  
 (in separation of cyclohexene oxide and acetate by distillation)

IT 286-20-4P, Cyclohexene oxide

RL: SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation)  
 (preparation and purification of, by distillation, for separation of acetate)

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the separation approach of an acetic acid and cyclohexene oxide.

[0002] Cyclohexene oxide is a compound important as a raw material of a color, the intermediate field for physic, and agricultural-chemicals-related miticide.

[0003]

[Description of the Prior Art] The approaches of processing and carrying out epoxidation with alkali by the reaction of (1) cyclohexene and a hypochlorous acid, as the manufacture approach of cyclohexene oxide, until now, after making 2-KURORU cyclohexanol generate (for example, BULL.SOC.CHIM (4), 37, 1454 (1925), etc.)

(2) The approaches of oxidizing by the hydrogen peroxide or high DOROPA-oxide under existence of the approach (6 for example, society magazine "oil chemistry" 36-volume, No. P. 436 - 440 grade) (3) catalyst which oxidizes directly using organic acid peroxide, such as performic acid, a peracetic acid, or a fault propionic acid, (for example, JP,49-124003,A, JP,52-211,A, JP,62-230778,A, etc.)

(4) The approaches of carrying out liquid phase air oxidation under existence of the catalyst of a molybdenum complex etc. (for example, JP,50-149645,A, JP,52-3036,A, etc.)

\*\*\*\*\*

[0004] Although the approach using the hypochlorous acid of (1) was industrially enforced in the above-mentioned approach, since chlorine existed in the system of reaction, problems, such as a problem of equipment corrosion and mixing of the chlorine to the inside of a product, had arisen. And since a reaction was performed in two steps, the process was complicated considering the easy reaction.

[0005] a reaction advances in one step, the reaction rate of the approach of oxidizing directly using the organic acid peroxide of (2) is also very quick, and in order not to use a catalyst, when carrying out industrial operation and going, a catalyst separation process is unnecessary -- etc. -- a merit is very large.

[0006] the conditions from which this invention persons actually examine the approach of the direct oxidation by organic acid peroxide simple in process using the peracetic acid which is one of the organic acid peroxide currently used industrially when carrying out industrially [ the above ], and cyclohexene oxide is obtained with high reaction yield -- seeing -- it is -- the beginning -- patent application has already been carried out.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when the purification approach of the cyclohexene oxide generated by the reaction was considered, by the purification approach by the usual distillation, it became clear that product cyclohexene oxide could not be obtained with sufficient yield.

[0008]

[Objects of the Invention] The purpose of this invention is to develop the approach of separating efficiently the cyclohexene oxide manufactured by the approach of the direct oxidation by organic acid

peroxide simple in process, and the acetic acid which exists in reaction rough liquid, when carrying out industrially.

[0009]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention is "the separation approach of an acetic acid and cyclohexene oxide characterized by making the compound which carries out azeotropy to an acetic acid live together, and carrying out distillation separation of an acetic acid and the cyclohexene oxide by high yield from the reaction rough liquid which carried out epoxidation of the cyclohexene with the peracetic acid, and manufactured cyclohexene oxide." Below, how to carry out distillation separation of the acetic acid and cyclohexene oxide of this invention by high yield is explained at a detail.

[0010] Although this invention persons are proposing and doing before patent application of the approach of manufacturing cyclohexene oxide efficiently, from the cyclohexene at one step of reaction If it is going to separate the manufactured cyclohexene oxide by the usual distillation Since the boiling point difference (it is about 11 degrees C at 760mmHg) of the acetic acid (it is 118 degrees C of boiling points at 760mmHg) contained in the peracetic acid which is an epoxidation agent, the acetic acid which carries out a byproduct after an epoxidation reaction, and the generated cyclohexene oxide (it is 129 degrees C of boiling points at 760mmHg) is small Distillation yield becomes remarkably low.

Furthermore, since the reactivity of an acetic acid and cyclohexene oxide is high to a bad thing, it has resulted in worsening [ be / it / under / distillation / reaction ] distillation yield further (reaction formula 1).

[0011] It is made to distill to an overhead side by using an acetic acid as azeotropic mixture as an outline of the separation approach of an acetic acid and cyclohexene oxide from the compound which carries out azeotropy to reaction rough liquid and an acetic acid in the distilling column of eye the 1st column, and cyclohexene oxide is obtained as mixture in vessel liquid (or bottoms). and the cyclohexene oxide obtained as mixture in the vessel liquid (or bottoms) of the 1st column -- eye the 2nd column -- henceforth -- it refines. This invention is made to distill to an overhead side by using an acetic acid as azeotropic mixture from the compound which carries out azeotropy to reaction rough liquid and an acetic acid in the distilling column of eye the 1st column, and relates to the separation approach of the acetic acid for obtaining cyclohexene oxide as mixture in vessel liquid (or bottoms), and cyclohexene oxide.

[0012] The contents of later on invention of order are explained hereafter, and it goes.

[0013] the amount which exceeds the at least one-mol twice of a complement although the charge of the compound which carries out azeotropy to the acetic acid in reaction rough liquid which carries out a cyclohexene-oxide pair becomes the composition (composition changes with pressures) in a distillation pressure -- it is more preferably used in the amount range of 1.1-3 mol times.

[0014] If fewer than the amount of 1 mol times, the acetic acid which is not distilled with azeotropy will fall to the highest iron pot of temperature, and it reacts with cyclohexene oxide by (the reaction formula 1), and cyclohexene-oxide distillation yield is worsened remarkable. Moreover, if there are too many charges of the compound which carries out azeotropy to an acetic acid, since [ which is requiring the heating steam cost at the time of azeotropy separation of an acetic acid, and cyclohexene-oxide purification steadily ], it is not desirable.

[0015] Although you may also teach the preparation stage of the compound which carries out azeotropy to an acetic acid to the same preparation stage as raw material reaction rough liquid and you may also teach it to a separate stage, in the case of the compound which carries out azeotropy to the acetic acid of a low-boiling point, it is more preferably more desirable than an acetic acid to teach the stage below a raw material reaction rough liquid preparation stage. As a compound which carries out azeotropy to an acetic acid, it is toluene (the azeotropic temperature of 110.6 degrees C by 760mmHg). Composition acetic-acid 28.1wt% and toluene 71.9wt%, ethylbenzene (the azeotropic temperature of 114.65 degrees C by 760mmHg) Composition acetic-acid 66wt% and ethylbenzene 34wt%, O-xylene (the azeotropic temperature of 116.0 degrees C by 760mmHg) Composition acetic-acid 76wt% and O-xylene 24wt%, meta xylene (the azeotropic temperature of 115.35 degrees C by 760mmHg) Composition acetic-acid 72.5wt% and meta xylene 27.5wt%, para xylene (the azeotropic temperature of 115.25 degrees C by

760mmHg) Composition acetic-acid 72wt% and para xylene 28wt%, n-heptane (the azeotropic temperature of 95 degrees C by 760mmHg) A cyclohexene (they are the azeotropic temperature of 81.8 degrees C, and composition acetic-acid 6.5wt% and cyclohexene 93.5wt% at 760mmHg) etc. is mentioned composition acetic-acid 17wt% and n-heptane 83wt%.

[0016] Although it is more desirable for the distillation pressure to have lowered the temperature of a reboiler as much as possible, and to lower a distillation pressure as much as possible in order to control side reaction, it is desirable \*\* which changes with the capacity of a capacitor or classes of refrigerant, and for it to usually be carried out by the tower-overhead-pressure force of 10 - 100mmHg, and to carry out by the tower-overhead-pressure force of 20 - 50mmHg more preferably. Since it becomes impossible to be able to finish carrying out uptake of the low boiling materials (especially low-boiling solvents (ethyl acetate etc.), an unreacted cyclohexene, etc. of a peracetic acid) depending on the capacity of a capacitor, or the class of refrigerant when a distillation pressure is lowered too much, it is necessary to choose the distillation pressure corresponding to the capacity of a capacitor, or the class of refrigerant.

[0017] As a distillation method, it is desirable to carry out by continuous distillation including the inside of a distilling column, since the residence time in an iron pot is too long, the side reaction of (a reaction formula 1) will tend to occur and the yield of cyclohexene oxide will become low compared with a continuous method, if it is a batch method, since the temperature of an iron pot is the highest although a batch method or a continuous method may be used.

[0018] Moreover, it is desirable for the capacity of a thermostat siphon type reboiler to be based on the tower diameter of a raw material rough liquid charge or a distilling column, and to use the smallest possible thing also in the case of a continuous method. Therefore, the evaporator which can shorten the residence time of liquid like a film evaporator as much as possible depending on the case may be used as a reboiler instead of a thermostat siphon type reboiler.

[0019] The compound which carries out azeotropy to the cyclohexene oxide containing the high boiling material which removed the acetic acid by azeotropic distillation, and a superfluous acetic acid separates the compound and high boiling material which carry out azeotropy to a superfluous acetic acid by batch distillation or continuous distillation further, and obtains pure cyclohexene oxide.

[0020] After making the compound which specifically carries out azeotropy to an acetic acid with the superfluous case of batch distillation distill, cyclohexene oxide is made to distill and a product is obtained. Moreover, in the case of continuous distillation, by eye the 1st column, carry out azeotropy to a superfluous acetic acid, carry out a compound distillate, teach bottoms to eye the 2nd column, cyclohexene oxide is made to distill, and a product is obtained. Eye the 2nd column may be a batch distilling column, or may be a continuation distilling column. In addition, after removing a high boiling material using a film evaporator etc. before batch distillation (or continuous distillation), batch distillation (or continuous distillation) of the distillate may be carried out by the above-mentioned approach, and cyclohexene oxide may be obtained.

[0021] Next, although an example is given and this invention is explained, this invention is not limited at all by these examples.

[0022]

[Example 1] Having kept watch for cyclohexene 1010g to the 10L glass round bottom flask equipped with the pump which prepares continuously a warm water bus, churning equipment, a thermometer, a capacitor, and a peracetic acid, and stirring with an agitator, the temperature up was carried out so that it might soak in a warm water bus and the solution temperature in a reactor might become 30 degrees C. After the temperature up, maintaining so that the solution temperature in a reactor may become 30 degrees C, 3830g of ethyl-acetate solutions containing peracetic-acid 29.2wt% and acetic-acid about 6 wt(s)% was prepared over 2 hours, and they were held at 30 degrees C for further 1 hour.

[0023] The reaction rough liquid after reaction termination and in a reactor was taken out, and analysis by the gas chromatography was performed. Consequently, the invert ratio of a cyclohexene was 97.2%, the yield of the cyclohexene oxide of cyclohexene criteria was 94.2%, and the selectivity of the cyclohexene oxide of cyclohexene criteria was 96.9%.

[0024] Although the raw material reaction rough liquid manufactured with the above-mentioned

procedure was used for the following purification experiments, in order that cyclohexene oxide may carry out [ be / it / under / preservation / reaction ] aging to an acetic acid a little, the cyclohexene-oxide concentration in raw-material reaction rough liquid is using that which fell a little.

[0025]

[Example 2] The reaction rough liquid which carried out epoxidation of the cyclohexene to the 20th step with the peracetic acid from the iron pot was prepared by 66.5 g/hr using the 40mm phi 40 step all DASHOU distilling column equipped with the capacity 100m l. thermostat siphon type reboiler, toluene was taught to the 10th step by 62.6 g/hr from the iron pot, and continuous distillation was carried out with the reflux ratio 1, controlling so that the tower-overhead-pressure force serves as 30mmHg(s). Consequently, the cyclohexene oxide which liquid 108.0 g/hr containing acetic-acid 11.7wt% distilled, and was distilled from the overhead side to the overhead side was the amount of traces, liquid 19.4 g/hr which contains cyclohexene-oxide 57.6wt% from a bottom side was obtained, and the acetic acid was not detected at all at a bottom side. \*\*\*\*\* of cyclohexene oxide was 93.0%.

[0026]

[The example 1 of a comparison] Purification of cyclohexene oxide was tried without using an entrainer from the raw material reaction rough liquid obtained in the example 1 using the 40mm phi 40 step all DASHOU distilling column equipped with the capacity 100m l. thermostat siphon type reboiler. The reaction rough liquid which carried out epoxidation of the cyclohexene with the peracetic acid was taught to the 23rd step by 182 g/hr from the iron pot, and continuous distillation was carried out with the reflux ratio 3, controlling so that the tower-overhead-pressure force serves as 30mmHg(s). Consequently, liquid 109.0 g/hr which contains acetic-acid 26.7wt% from an overhead side, and 55.5g of liquid which contains cyclohexene-oxide 45.9wt% from a bottom side and hr were obtained. Trap liquid 17.5 g/hr was obtained apart from it. \*\*\*\*\* of cyclohexene oxide was 77.5%.

[0027] If the compound which carries out azeotropy to an acetic acid is not used as an entrainer even if this example of a comparison uses a column with many number of stageses used usually in laboratory, since the boiling point (it is 118 degrees C at 760mmHg) of an acetic acid and the boiling point (it is 129 degrees C at 760mmHg) of cyclohexene oxide are near, it shows that the distillation separation of an acetic acid and the cyclohexene oxide cannot be carried out.

[0028]

[Effect of the Invention] It enabled an acetic acid and boiling point difference to, carry out distillation separation of the very difficult cyclohexene oxide of distillation separation efficiently conventionally small moreover, by the approach of this invention, using the compound which carries out azeotropy to an acetic acid, since reactivity with an acetic acid is high.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The separation approach of an acetic acid and cyclohexene oxide characterized by making the compound which carries out azeotropy to an acetic acid live together, and carrying out distillation separation of an acetic acid and the cyclohexene oxide from the reaction rough liquid which carried out epoxidation of the cyclohexene with the peracetic acid, and manufactured cyclohexene oxide.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-239043

(43)公開日 平成 5 年(1993) 9 月17日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 301/32				
B 0 1 D 3/36		9153-4D		
C 0 7 C 51/46				
53/08		7306-4H		
// C 0 7 D 301/14				

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-256423

(22)出願日 平成 3 年(1991)10 月 3 日

(71)出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社  
大阪府堺市鉄砲町 1 番地

(72)発明者 横田 滋

広島県大竹市玖波 4 丁目13- 5

(72)発明者 田川 邦雄

山口県玖珂郡和気町関ヶ浜 1- 3- 1

(54)【発明の名称】 酢酸とシクロヘキセンオキシドの分離方法

(57)【要約】

【目的】工業的に実施していく場合、プロセス的にシンプルな有機過酸による直接酸化の方法で製造されたシクロヘキセンオキシドと反応粗液中に存在する酢酸とを効率良く分離する方法を開発すること。

【構成】シクロヘキセンを過酢酸でエポキシ化してシクロヘキセンオキシドを製造した反応粗液から、酢酸と共沸する化合物を共存させて、酢酸とシクロヘキセンオキシドを蒸留分離する。

【効果】本発明の方法により、酢酸と共沸する化合物を用いて、酢酸と沸点差が小さくしかも酢酸との反応性が高いために従来蒸留分離の非常に難しかったシクロヘキセンオキシドを効率良く分離精製することが可能になった。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シクロヘキセンを過酢酸でエポキシ化してシクロヘキセンオキシドを製造した反応粗液から、酢酸と共沸する化合物を共存させて酢酸とシクロヘキセンオキシドを蒸留分離することを特徴とする酢酸とシクロヘキセンオキシドの分離方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は酢酸とシクロヘキセンオキシドの分離方法に関する。

【0002】シクロヘキセンオキシドは、染料、医薬用の中間体及び農薬関係の殺ダニ剤の原料として重要な化合物である。

## 【0003】

【従来の技術】これまでにシクロヘキセンオキシドの製造方法として、

(1) シクロヘキセンと次亜塩素酸との反応によって、2-クロロシクロヘキサノールを生成させたのち、アルカリで処理してエポキシ化する方法(例えば、BULL. SOC. CHIM (4)、37、1454 (1925)等)

(2) 過硝酸、過酢酸あるいは過プロピオン酸などの有機過酸を用いて直接酸化する方法(例えば、学会誌「油化学」36巻、No. 6、P. 436~440等)

(3) 触媒の存在下、過酸化水素あるいはハイドロパーオキシドで酸化する方法(例えば、特開昭49-124003、特開昭52-211、特開昭62-230778等)

(4) モリブデン錯体などの触媒の存在下、液相空気酸化する方法(例えば、特開昭50-149645、特開昭52-3036等)が知られている。

【0004】上記の方法の中で、(1)の次亜塩素酸を使った方法が工業的に実施されているが、反応系に塩素が存在するため、装置腐食の問題や製品中への塩素の混入等の問題が生じていた。しかも、反応が2段で行われるため、簡単な反応の割にプロセスが複雑となっていた。

【0005】(2)の有機過酸を用いて直接酸化する方法は反応が1段で進行し、反応速度も非常に速く、また触媒を用いないため工業的实施して行く場合に、触媒分離工程が不要である等メリットが非常に大きい。

【0006】本発明者らは、上記の工業的に実施していく場合、プロセス的にシンプルな有機過酸による直接酸化の方法について、実際に工業的に使用されている有機過酸の一つである過酢酸を用いて検討を行い、高い反応収率でシクロヘキセンオキシドの得られる条件を見いだし、既に特許出願している。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、反応に

より生成したシクロヘキセンオキシドの精製方法について検討を行なったところ、通常の蒸留による精製方法では収率良く製品シクロヘキセンオキシドを得ることができないことが判明した。

## 【0008】

【発明の目的】本発明の目的は、工業的に実施していく場合、プロセス的にシンプルな有機過酸による直接酸化の方法で製造されたシクロヘキセンオキシドと反応粗液中に存在する酢酸とを効率良く分離する方法を開発することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、「シクロヘキセンを過酢酸でエポキシ化してシクロヘキセンオキシドを製造した反応粗液から、酢酸と共沸する化合物を共存させて、酢酸とシクロヘキセンオキシドを高収率で蒸留分離することを特徴とする酢酸とシクロヘキセンオキシドの分離方法」である。以下に、本発明の酢酸とシクロヘキセンオキシドを高収率で蒸留分離する方法を詳細に説明する。

【0010】本発明者らは以前一段の反応でシクロヘキセンからシクロヘキセンオキシドを効率良く製造する方法を提案し特許出願しているが、製造したシクロヘキセンオキシドを通常の蒸留法で分離しようとする、エポキシ化剤である過酢酸中に含まれている酢酸(760mmHgで沸点118℃)やエポキシ化反応後に副生する酢酸と生成したシクロヘキセンオキシド(760mmHgで沸点129℃)との沸点差(760mmHgで約11℃)が小さいために蒸留収率が著しく低くなる。また、さらに悪い事には酢酸とシクロヘキセンオキシドとの反応性が高いために、蒸留中に反応していっそう蒸留収率を悪くする結果になっている(反応式1)。

【0011】酢酸とシクロヘキセンオキシドの分離方法の概略としては、第1塔目の蒸留塔で反応粗液と酢酸と共沸する化合物とから酢酸を共沸混合物として塔頂側に留出させ、シクロヘキセンオキシドを釜液(または缶出液)中に混合物として得る。そして、第1塔の釜液(または缶出液)中に混合物として得られたシクロヘキセンオキシドを第2塔目以降で精製する。本発明は、第1塔目の蒸留塔で反応粗液と酢酸と共沸する化合物とから酢酸を共沸混合物として塔頂側に留出させ、シクロヘキセンオキシドを釜液(または缶出液)中に混合物として得るための酢酸とシクロヘキセンオキシドの分離方法に関するものである。

【0012】以下、順を追って発明の内容を説明して行く。

【0013】反応粗液中のシクロヘキセンオキシドに対する酢酸と共沸する化合物の仕込み量は、蒸留圧力における共沸組成(共沸組成は圧力によって異なる)になるのに必要な量の少なくとも1モル倍を超える量、より好ましくは1.1~3モル倍量範囲で使用される。

【0014】1モル倍量より少ないと共沸で留出してこない酢酸が温度の一番高い釜に落ちて、(反応式1)でシクロヘキセンオキシドと反応してシクロヘキセンオキシド蒸留収率を著しく悪くする。また、酢酸と共沸する化合物の仕込み量が多すぎると、酢酸の共沸分離時及びシクロヘキセンオキシド精製時の加熱蒸気代がかかる一方なので好ましくない。

【0015】酢酸と共沸する化合物の仕込み段は、原料反応粗液と同一仕込み段に仕込んで良いし、別々の段に仕込んで良いが、より好ましくは酢酸より低沸点の酢酸と共沸する化合物の場合には、原料反応粗液仕込み段より下の段に仕込むのが好ましい。酢酸と共沸する化合物としてはトルエン(760mmHgで共沸温度110.6℃、共沸組成酢酸28.1wt%・トルエン71.9wt%)、エチルベンゼン(760mmHgで共沸温度114.65℃、共沸組成酢酸66wt%・エチルベンゼン34wt%)、*o*-キシレン(760mmHgで共沸温度116.0℃、共沸組成酢酸76wt%・*o*-キシレン24wt%)、*m*-キシレン(760mmHgで共沸温度115.35℃、共沸組成酢酸72.5wt%・*m*-キシレン27.5wt%)、*p*-キシレン(760mmHgで共沸温度115.25℃、共沸組成酢酸72wt%・*p*-キシレン28wt%)、*n*-ヘプタン(760mmHgで共沸温度95℃、共沸組成酢酸17wt%・*n*-ヘプタン83wt%)、シクロヘキセン(760mmHgで共沸温度81.8℃、共沸組成酢酸6.5wt%・シクロヘキセン93.5wt%)などが挙げられる。

【0016】蒸留圧力はリボイラーの温度を出来るだけ下げて、副反応を抑制するために蒸留圧力は出来るだけ下げたほうが好ましいが、コンデンサーの能力や冷媒の種類により異なり、通常10~100mmHgの塔頂圧力で行なわれ、より好ましくは20~50mmHgの塔頂圧力で行なうのが好ましい。蒸留圧力を下げ過ぎると、コンデンサーの能力や冷媒の種類によっては、低沸物(特に過酢酸の低沸溶媒(酢酸エチルなど)や未反応シクロヘキセンなど)が捕集しきれなくなるため、コンデンサーの能力や冷媒の種類に見合った蒸留圧力を選ぶ必要がある。

【0017】蒸留方式としては、バッチ方式でも連続方式でもよいが、蒸留塔内を含め釜の温度が一番高いために、バッチ方式だと釜における滞留時間が長すぎるため、(反応式1)の副反応が起きやすく、連続方式に比べるとシクロヘキセンオキシドの収率が低くなるので連続蒸留で行うのが好ましい。

【0018】また、連続方式の場合でもサーモサイホン式リボイラーの容量は、原料粗液仕込み量や蒸留塔の塔径にもよるが、可能な限り小さいものを用いるのが好ましい。したがって、場合によってはサーモサイホン式リボイラーの代わりに、薄膜蒸発器のような液の滞留時間

を出来るだけ短くできるような蒸発器をリボイラーとして用いてもよい。

【0019】共沸蒸留により酢酸を除去した高沸物を含むシクロヘキセンオキシドと過剰の酢酸と共沸する化合物はさらにバッチ蒸留もしくは連続蒸留により過剰の酢酸と共沸する化合物及び高沸物を分離し、純粋なシクロヘキセンオキシドを得る。

【0020】具体的には、バッチ蒸留の場合過剰の酢酸と共沸する化合物を留出させた後、シクロヘキセンオキシドを留出させて製品を得る。また、連続蒸留の場合第1塔目で過剰の酢酸と共沸する化合物を留出させ、缶出液を第2塔目に仕込んでシクロヘキセンオキシドを留出させて製品を得る。第2塔目はバッチ蒸留塔であっても、連続蒸留塔であっても良い。なお、バッチ蒸留(または連続蒸留)前に薄膜蒸発器などを使って、高沸物を除去した後にその留出液を上記の方法によりバッチ蒸留(または連続蒸留)し、シクロヘキセンオキシドを得ても良い。

【0021】次に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

#### 【0022】

【実施例1】温水バス、攪拌装置、温度計、コンデンサー及び過酢酸を連続的に仕込むポンプを備えた10Lガラス製丸底フラスコにシクロヘキセン1010gを張り込み、攪拌機で攪拌しながら、温水バスに漬けた反応器内の液温が30℃になるよう昇温した。昇温後、過酢酸29.2wt%及び酢酸約6wt%を含有する酢酸エチル溶液3830gを、反応器内の液温が30℃になるよう保ちながら、2時間かけて仕込み、更に1時間30℃に保持した。

【0023】反応終了後、反応器内の反応粗液を取り出して、ガスクロマトグラフィーによる分析を行なった。その結果、シクロヘキセンの転化率は97.2%で、シクロヘキセン基準のシクロヘキセンオキシドの収率は94.2%で、シクロヘキセン基準のシクロヘキセンオキシドの選択率は96.9%であった。

【0024】上記の手順により製造した原料反応粗液を以下の精製実験に使用したが、保存中に酢酸とシクロヘキセンオキシドが反応して、若干経時変化するため原料反応粗液中のシクロヘキセンオキシド濃度は若干低下したものを使用している。

#### 【0025】

【実施例2】容量100mリットルのサーモサイホン式リボイラーを備えた40mmφ40段オールダショウ蒸留塔を使って、釜から20段目にシクロヘキセンを過酢酸でエポキシ化した反応粗液を66.5g/hrで仕込み、釜から10段目にトルエンを62.6g/hrで仕込み、塔頂圧力が30mmHgとなるようにコントロールしながら還流比1で連続蒸留した。その結果、塔頂側

より酢酸11.7wt%を含む液108.0g/hrが留出し、塔頂側に留出したシクロヘキセンオキシドは痕跡量であり、ボトム側よりシクロヘキセンオキシド57.6wt%を含む液19.4g/hrが得られ、ボトム側に酢酸は全く検出されなかった。シクロヘキセンオキシドの缶出率は93.0%であった。

#### 【0026】

【比較例1】容量100mリットルのサーモサイホン式リボイラーを備えた40mmφ40段オールダショウ蒸留塔を使って、実施例1で得られる原料反応粗液から共沸剤を用いなくて、シクロヘキセンオキシドの精製を試みた。釜から23段目にシクロヘキセンを過酢酸でエポキシ化した反応粗液を182g/hrで仕込み、塔頂圧力が30mmHgとなるようにコントロールしながら還流比3で連続蒸留した。その結果、塔頂側より酢酸26.7wt%を含む液109.0g/hr、ボトム側よ

りシクロヘキセンオキシド45.9wt%を含む液55.5g/hrが得られた。それとは別に、トラップ液17.5g/hrが得られた。シクロヘキセンオキシドの缶出率は77.5%であった。

【0027】この比較例は通常実験室的に使用される段数の多い塔を用いても、酢酸と共沸する化合物を共沸剤として用いないと、酢酸の沸点(760mmHgで118℃)とシクロヘキセンオキシドの沸点(760mmHgで129℃)が近いために酢酸とシクロヘキセンオキシドを蒸留分離できないことを示している。

#### 【0028】

【発明の効果】本発明の方法により、酢酸と共沸する化合物を用いて、酢酸と沸点差が小さくしかも酢酸との反応性が高いために従来蒸留分離の非常に難しかったシクロヘキセンオキシドを効率良く蒸留分離することが可能になった。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成3年12月12日

#### 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酢酸とシクロヘキセンオキシドの分離方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シクロヘキセンを過酢酸でエポキシ化してシクロヘキセンオキシドを製造した反応粗液から、酢酸と共沸する化合物を共存させて酢酸とシクロヘキセンオキシドを蒸留分離することを特徴とする酢酸とシクロヘキセンオキシドの分離方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は酢酸とシクロヘキセンオキシドの分離方法に関する。

【0002】シクロヘキセンオキシドは、染料、医薬用の中間体及び農薬関係の殺ダニ剤の原料として重要な化合物である。

【0003】

【従来の技術】これまでにシクロヘキセンオキシドの製造方法として、

(1)シクロヘキセンと次亜塩素酸との反応によって、2-クロルシクロヘキサノールを生成させたのち、アルカリで処理してエポキシ化する方法(例えば、BULL. SOC. CHIM(4)、37、1454(1925)等)

(2)過蟻酸、過酢酸あるいは過プロピオン酸などの有

機過酸を用いて直接酸化する方法(例えば、学会誌「油化学」36巻、No. 6、P. 436~440等)

(3)触媒の存在下、過酸化水素あるいはハイドロパーオキシドで酸化する方法(例えば、特開昭49-124003、特開昭52-211、特開昭62-230778等)

(4)モリブデン錯体などの触媒の存在下、液相空気酸化する方法(例えば、特開昭50-149645、特開昭52-3036等)が知られている。

【0004】上記の方法の中で、(1)の次亜塩素酸を使った方法が工業的に実施されているが、反応系に塩素が存在するため、装置腐食の問題や製品中への塩素の混入等の問題が生じていた。しかも、反応が2段で行われるため、簡単な反応の割にプロセスが複雑となっていた。

【0005】(2)の有機過酸を用いて直接酸化する方法は反応が1段で進行し、反応速度も非常に速く、また触媒を用いがないため工業的实施して行く場合に、触媒分離工程が不要である等メリットが非常に大きい。

【0006】本発明者らは、上記の工業的に実施していく場合、プロセス的にシンプルな有機過酸による直接酸化の方法について、実際に工業的に使用されている有機過酸の一つである過酢酸を用いて検討を行い、高い反応収率でシクロヘキセンオキシドの得られる条件を見出し、既に特許出願している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、反応により生成したシクロヘキセンオキシドの精製方法について検討を行なったところ、通常の蒸留による精製方法では収率良く製品シクロヘキセンオキシドを得ることがで

きないことが判明した。

【0008】

【発明の目的】本発明の目的は、工業的に実施していく場合、プロセス的にシンプルな有機過酸による直接酸化の方法で製造されたシクロヘキセンオキシドと反応粗液中に存在する酢酸とを効率良く分離する方法を開発することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、「シクロヘキセンを過酢酸でエポキシ化してシクロヘキセンオキシドを製造した反応粗液から、酢酸と共沸する化合物を共存させて、酢酸とシクロヘキセンオキシドを高収率で蒸留分離することを特徴とする酢酸とシクロヘキセンオキシドの分離方法」である。以下に、本発明の酢酸とシクロヘキセンオキシドを高収率で蒸留分離する方法を詳細に説明する。

【化1】



酢酸とシクロヘキセンオキシドの分離方法の概略としては、第1塔目の蒸留塔で反応粗液と酢酸と共沸する化合物とから酢酸を共沸混合物として塔頂側に留出させ、シクロヘキセンオキシドを釜液（または缶出液）中に混合物として得る。そして、第1塔の釜液（または缶出液）中に混合物として得られたシクロヘキセンオキシドを第2塔目以降で精製する。本発明は、第1塔目の蒸留塔で反応粗液と酢酸と共沸する化合物とから酢酸を共沸混合物として塔頂側に留出させ、シクロヘキセンオキシドを釜液（または缶出液）中に混合物として得るための酢酸とシクロヘキセンオキシドの分離方法に関するものである。

【0012】以下、順を追って発明の内容を説明して行く。

【0013】反応粗液中のシクロヘキセンオキシドに対する酢酸と共沸する化合物の仕込み量は、蒸留圧力における共沸組成（共沸組成は圧力によって異なる）になるのに必要な量の少なくとも1モル倍を超える量、より好ましくは1.1～3モル倍量範囲で使用される。

【0014】1モル倍量より少ないと共沸で留出してこない酢酸が温度の一番高い釜に落ちて、（反応式1）でシクロヘキセンオキシドと反応してシクロヘキセンオキシド蒸留収率を著しく悪くする。また、酢酸と共沸する化合物の仕込み量が多すぎると、酢酸の共沸分離時及びシクロヘキセンオキシド精製時の加熱蒸気代がかかる一方なので好ましくない。

【0015】酢酸と共沸する化合物の仕込み段は、原料反応粗液と同一仕込み段に仕込んで良いし、別々の段

【0010】本発明者らは以前一段の反応でシクロヘキセンからシクロヘキセンオキシドを効率良く製造する方法を提案し特許出願しているが、製造したシクロヘキセンオキシドを通常の蒸留法で分離しようとする、エポキシ化剤である過酢酸中に含まれている酢酸（760mmHgで沸点118℃）やエポキシ化反応後に副生する酢酸と生成したシクロヘキセンオキシド（760mmHgで沸点129℃）との沸点差（760mmHgで約11℃）が小さいために蒸留収率が著しく低くなる。また、さらに悪い事には酢酸とシクロヘキセンオキシドとの反応性が高いために、蒸留中に反応していっそう蒸留収率を悪くする結果になっている（下記反応式1参照）。

【0011】

【化1】

に仕込んで良いが、より好ましくは酢酸より低沸点の酢酸と共沸する化合物の場合には、原料反応粗液仕込み段より下の段に仕込むのが好ましい。酢酸と共沸する化合物としてはトルエン（760mmHgで共沸温度110.6℃、共沸組成酢酸28.1wt%・トルエン71.9wt%）、エチルベンゼン（760mmHgで共沸温度114.65℃、共沸組成酢酸66wt%・エチルベンゼン34wt%）、o-キシレン（760mmHgで共沸温度116.0℃、共沸組成酢酸76wt%・o-キシレン24wt%）、m-キシレン（760mmHgで共沸温度115.35℃、共沸組成酢酸72.5wt%・m-キシレン27.5wt%）、p-キシレン（760mmHgで共沸温度115.25℃、共沸組成酢酸72wt%・p-キシレン28wt%）、n-ヘプタン（760mmHgで共沸温度95℃、共沸組成酢酸17wt%・n-ヘプタン83wt%）、シクロヘキセン（760mmHgで共沸温度81.8℃、共沸組成酢酸6.5wt%・シクロヘキセン93.5wt%）などが挙げられる。

【0016】蒸留圧力はリボイラーの温度を出来るだけ下げて、副反応を抑制するために蒸留圧力は出来るだけ下げたほうが好ましいが、コンデンサーの能力や冷媒の種類により異なり、通常10～100mmHgの塔頂圧力で行なわれ、より好ましくは20～50mmHgの塔頂圧力で行なうのが好ましい。蒸留圧力を下げ過ぎると、コンデンサーの能力や冷媒の種類によっては、低沸点（特に過酢酸の低沸溶媒（酢酸エチルなど）や未反応シクロヘキセンなど）が捕集しきれなくなるため、コン

デンサーの能力や冷媒の種類に見合った蒸留圧力を選ぶ必要がある。

【0017】蒸留方式としては、バッチ方式でも連続方式でもよいが、蒸留塔内を含め釜の温度が一番高いために、バッチ方式だと釜における滞留時間が長すぎるため、(反応式1)の副反応が起きやすく、連続方式に比べるとシクロヘキセンオキシドの収率が低くなるので連続蒸留で行うのが好ましい。

【0018】また、連続方式の場合でもサーモサイホン式リボイラーの容量は、原料粗液仕込み量や蒸留塔の塔径にもよるが、可能な限り小さいものを用いるのが好ましい。したがって、場合によってはサーモサイホン式リボイラーの代わりに、薄膜蒸発器のような液の滞留時間を出来るだけ短くできるような蒸発器をリボイラーとして用いてもよい。

【0019】共沸蒸留により酢酸を除去した高沸物を含むシクロヘキセンオキシドと過剰の酢酸と共沸する化合物はさらにバッチ蒸留もしくは連続蒸留により過剰の酢酸と共沸する化合物及び高沸物を分離し、純粋なシクロヘキセンオキシドを得る。

【0020】具体的には、バッチ蒸留の場合過剰の酢酸と共沸する化合物を留出させた後、シクロヘキセンオキシドを留出させて製品を得る。また、連続蒸留の場合第1塔目で過剰の酢酸と共沸する化合物を留出させ、缶出液を第2塔目に仕込んでシクロヘキセンオキシドを留出させて製品を得る。第2塔目はバッチ蒸留塔であっても、連続蒸留塔であっても良い。なお、バッチ蒸留(または連続蒸留)前に薄膜蒸発器などを使って、高沸物を除去した後にその留出液を上記の方法によりバッチ蒸留(または連続蒸留)し、シクロヘキセンオキシドを得ても良い。

【0021】次に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

#### 【0022】

【実施例1】温水バス、攪拌装置、温度計、コンデンサー及び過酢酸を連続的に仕込むポンプを備えた10Lガラス製丸底フラスコにシクロヘキセン1010gを張り込み、攪拌機で攪拌しながら、温水バスに漬け反応器内の液温が30℃になるよう昇温した。昇温後、過酢酸29.2wt%及び酢酸約6wt%を含有する酢酸エチル溶液3830gを、反応器内の液温が30℃になるよう保ちながら、2時間かけて仕込み、更に1時間30℃に保持した。

【0023】反応終了後、反応器内の反応粗液を取り出して、ガスクロマトグラフィーによる分析を行なった。その結果、シクロヘキセンの転化率は97.2%で、シクロヘキセン基準のシクロヘキセンオキシドの収率は9

4.2%で、シクロヘキセン基準のシクロヘキセンオキシドの選択率は96.9%であった。

【0024】上記の手順により製造した原料反応粗液を以下の精製実験に使用したが、保存中に酢酸とシクロヘキセンオキシドが反応して、若干経時変化するため原料反応粗液中のシクロヘキセンオキシド濃度は若干低下したものを使用している。

#### 【0025】

【実施例2】容量100mリットルのサーモサイホン式リボイラーを備えた40mmφ40段オールダショウ蒸留塔を使って、釜から20段目にシクロヘキセンを過酢酸でエポキシ化した反応粗液を66.5g/hrで仕込み、釜から10段目にトルエンを62.6g/hrで仕込み、塔頂圧力が30mmHgとなるようにコントロールしながら還流比1で連続蒸留した。その結果、塔頂側より酢酸11.7wt%を含む液108.0g/hrが留出し、塔頂側に留出したシクロヘキセンオキシドは痕跡量であり、ボトム側よりシクロヘキセンオキシド57.6wt%を含む液19.4g/hrが得られ、ボトム側に酢酸は全く検出されなかった。シクロヘキセンオキシドの缶出率は93.0%であった。

#### 【0026】

【比較例1】容量100mリットルのサーモサイホン式リボイラーを備えた40mmφ40段オールダショウ蒸留塔を使って、実施例1で得られる原料反応粗液から共沸剤を用いなくて、シクロヘキセンオキシドの精製を試みた。釜から23段目にシクロヘキセンを過酢酸でエポキシ化した反応粗液を182g/hrで仕込み、塔頂圧力が30mmHgとなるようにコントロールしながら還流比3で連続蒸留した。その結果、塔頂側より酢酸26.7wt%を含む液109.0g/hr、ボトム側よりシクロヘキセンオキシド45.9wt%を含む液55.5g/hrが得られた。それとは別に、トラップ液17.5g/hrが得られた。シクロヘキセンオキシドの缶出率は77.5%であった。

【0027】この比較例は通常実験室的に使用される段数の多い塔を用いても、酢酸と共沸する化合物を共沸剤として用いないと、酢酸の沸点(760mmHgで118℃)とシクロヘキセンオキシドの沸点(760mmHgで129℃)が近いために酢酸とシクロヘキセンオキシドを蒸留分離できないことを示している。

#### 【0028】

【発明の効果】本発明の方法により、酢酸と共沸する化合物を用いて、酢酸と沸点差が小さくしかも酢酸との反応性が高いために従来蒸留分離の非常に難しかったシクロヘキセンオキシドを効率良く蒸留分離することが可能になった。

(7)

特開平5-239043

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C07D 303/04

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所